Metan

Alkanların Halojenlenmesi

Ders Sunumu

Teradigma

Alkanlar Neden "Tembel" Diye Anılır?

Latincede "az ilgili, reaksiyona girmeyen" anlamına gelen **parafin** adıyla anılırlar.

Yüksek Bağ Enerjisi

Karbon-Hidrojen (C-H) bağlarını kırmak için gereken enerji çok yüksektir: yaklaşık **90-104 kcal/mol**

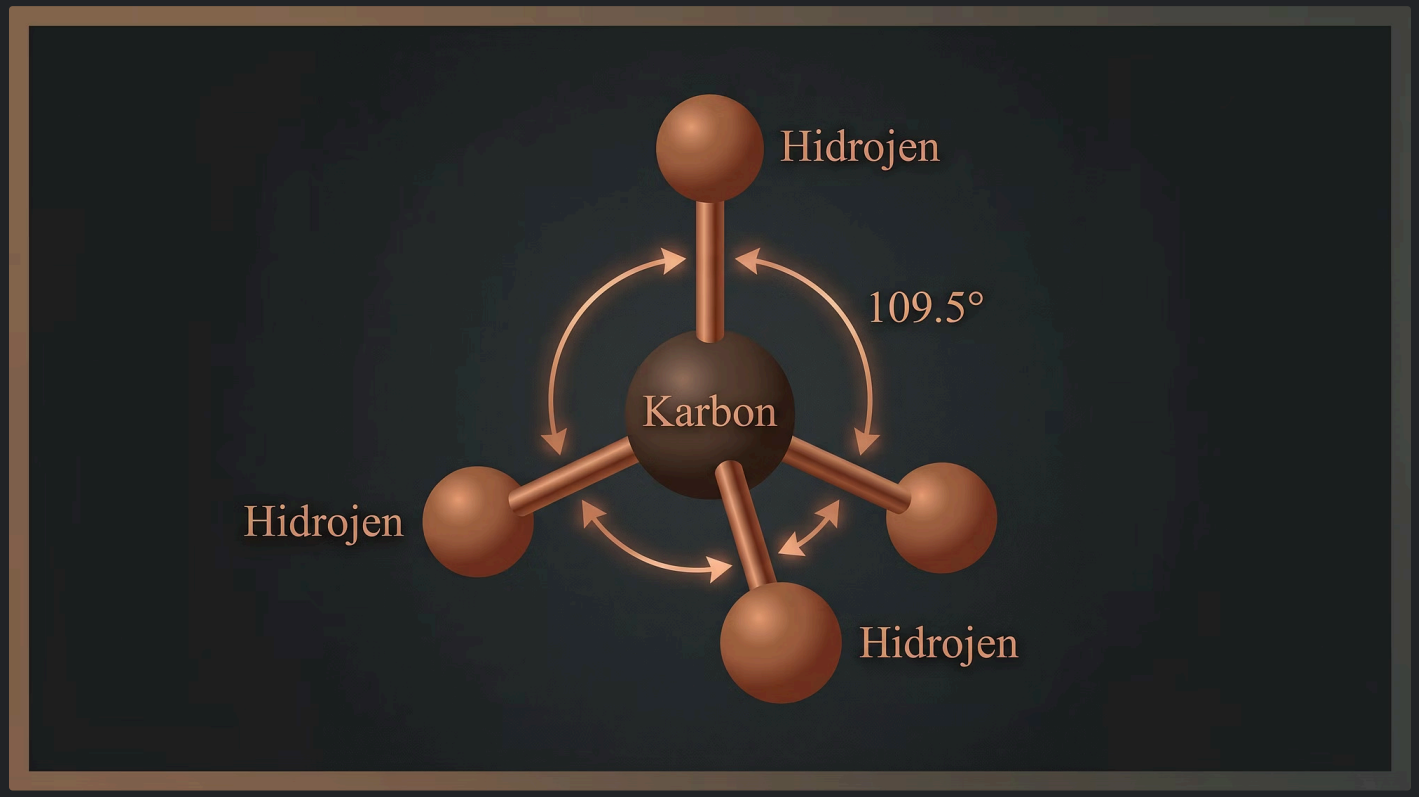
Yetersiz Çarpışma Enerjisi

Oda sıcaklığında hava moleküllerinin çarpışma enerjisi bu kilidi açmaya yetmez

Güvenli Enerji Bariyeri

Bu yüksek enerji bariyeri, vücudumuzdaki ya da yakıt tanklarındaki alkanların kendiliğinden tutuşmasını engeller

Dörtyüzlü Yapı: Kararlılığın Geometrisi



Metan molekülünde merkezdeki karbon, dört hidrojeni ile kusursuz bir **dörtyüzlü (tetrahedral) geometri** oluşturur.

109.5° Bağ Açısı

Elektron çiftlerinin birbirini en az ittiği, enerjinin en düşük olduğu hal

Eşit Elektronegatiflik

Karbonun ve hidrojenin elektronegatifliği birbirine çok yakın; belirgin yük birikimi oluşmaz

Tutunma Noktası Yok

Dışarıdan gelen asitler, bazlar veya yükseltgenler için "tutunacak nokta" bulunmaz

C-H Bağlarının Hiyerarşisi: Her Bağ Eşit Değil

Karbonun zincirdeki konumu, bağın kırılma enerjisini belirler.

1

Tersiyer (3°) C-H

91 kcal/mol — en kolay kırılan

2

Sekonder (2°) C-H

95 kcal/mol

3

Primer (1°) C-H

98 kcal/mol

4

Metil C-H

104 kcal/mol — en güçlü, en zor kırılan

> Komşu karbon atomları elektron yoğunluğunu paylaşarak bağ koptuğunda oluşan radikali kararlı kılar — yük ne kadar paylaşılırsa sistem o kadar az enerji harcar.

Bu hiyerarşi, halojenlenme reaksiyonlarında hangi pozisyonun tercih edileceğini doğrudan belirler. Tersiyer karbonlar, komşu karbon atomlarının elektron yoğunluğunu paylaşması sayesinde en kararlı radikali oluşturur.

Halojenler: Reaktivite Hiyerarşisi

Halojenler iki atomlu molekül (X_2) olarak bulunur; bu bağ C-H bağına kıyasla çok zayıftır.

F-F: ~37 kcal/mol

Çok kolay kırılır, kontrolsüz ve patlayıcı tepkimeler verir

Cl-Cl: ~58 kcal/mol

Makul enerjiyle kırılır; klorlamada başrol oynar

Br-Br: ~46 kcal/mol

Makul enerjiyle kırılır; bromlamada başrol oynar

I-I: ~36 kcal/mol

Zayıf olmasına rağmen oluşan iyot radikali C-H bağını kıracak enerjiyi üretemez; tepkime gerçekleşmez

HALOJEN ELEMENTLERİ: ÖZELLİKLER VE GÖRÜNÜM

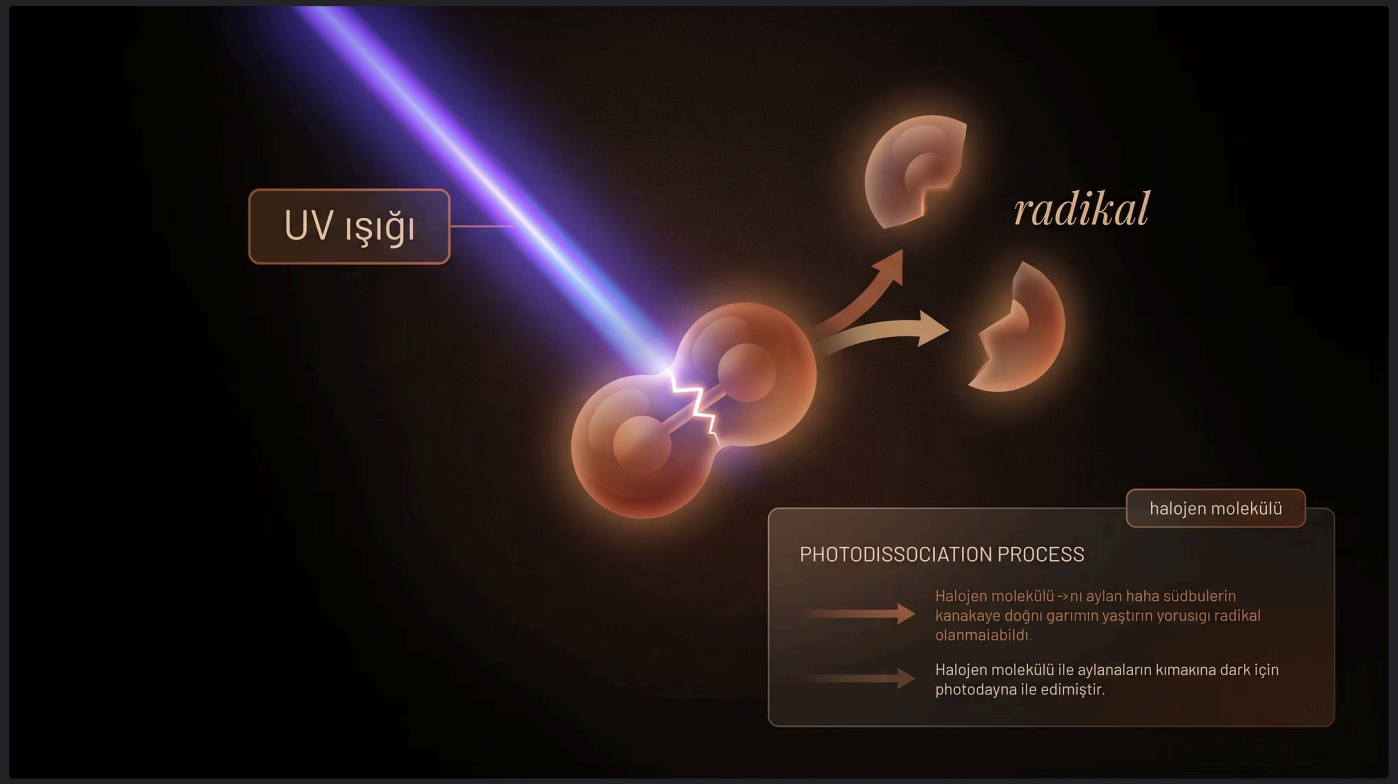
Serbest Radikal Mekanizması: Üç Evreye Genel Bakış

Alkanların halojenlenmesi, artı-eksi yüklü iyonlar üzerinden değil, **eşleşmemiş elektrona sahip radikal** ara ürünler üzerinden yürütülür.

Başlama Yayılma Sonlanma

Tepkime üç evreye ayrılır: Başlama evresinde dışarıdan enerji girdisiyle halojen molekülü parçalanır; yayılma evresinde radikaller döngüsel zincirleme reaksiyonla ürünü oluşturur; sonlanma evresinde iki radikalin birleşmesiyle zincir kırılır ve tepkime durur.

Başlama Evresi: Kilidi Açan Enerji



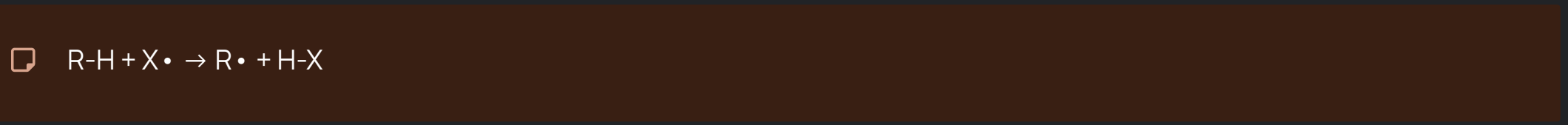
UV ışığı (hv) veya yüksek sıcaklık (yaklaşık 300-400 °C) sisteme verildiğinde halojen molekülünün bağı kırılır.

X-X → (hv veya Δ) → 2 X•

- Açığa çıkan halojen radikali (X•), değerlik kabuğunda **7 elektron** taşır
- Bu radikal, son derece reaktiftir — termodinamik baskı onu anında tepkimeye yönlendirir
- Bir molekülden iki radikal oluşması sistemin düzensizliğini **(entropisini)** artırır

Yayılma: 1. Adım — Hidrojen Koparma

Halojen radikali alkan molekülüne yaklaşır ve bir hidrojen koparır.



Hız Belirleyici Adım

Bu adım tepkimenin hızını ve **seçiciliğini** belirler — reaksiyonun en kritik basamağıdır

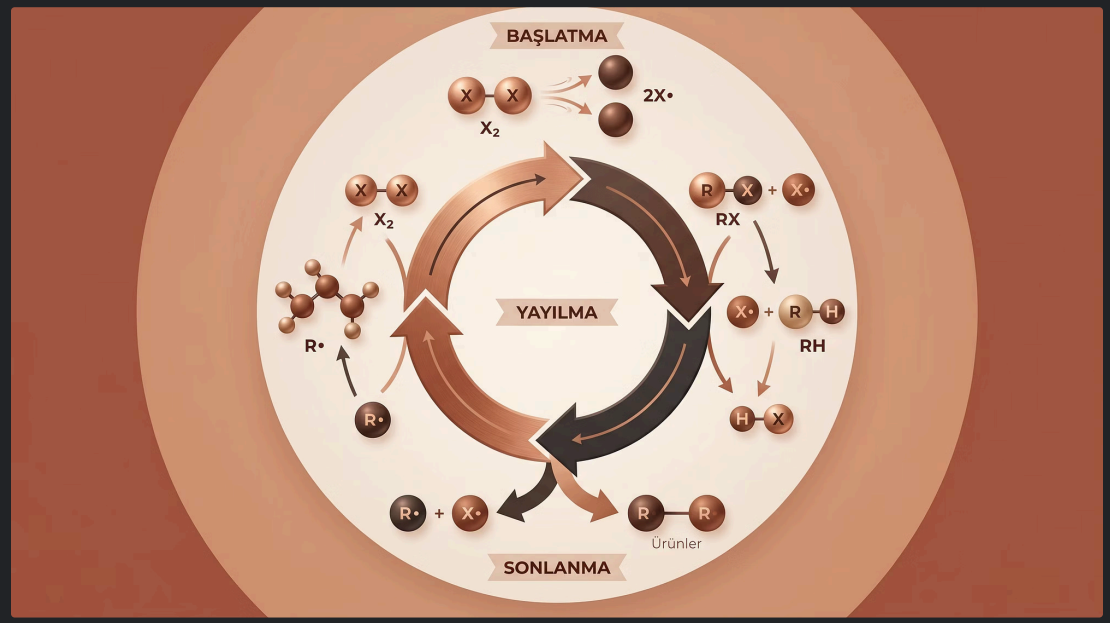
Oluşan Ürünler

Bir hidrojen halojenür asidi (H-X) ve karbon merkezli bir alkil radikali (R•) oluşur

Klor vs. Brom Farkı

Klor ve brom arasındaki devasa karakter farkı tam bu noktada ortaya çıkar — seçicilik burada belirlenir

Yayılma: 2. Adım — Halojen Koparma ve Zincirin Sürekliliği



Oluşan alkil radikali (R•) bir halojen molekülüne (X_2) çarpar.

$$R\bullet + X\text{-}X \rightarrow R\text{-}X + X\bullet$$

1 Hedef Ürün Oluşur

Hedeflenen ürün alkil halojenür (R-X) oluşur

2 Döngü Yeniden Başlar

Serbest kalan yeni halojen radikali (X•) döngüyü yeniden başlatır

3 Zincirleme Çarpan Etkisi

Tek bir fotonun tetiklediği radikalle **binlerce molekülün** dönüşmesi mümkündür

Sonlanma Evresi: Kaosun Sönümlenmesi

Radikal konsantrasyonu arttıkça iki radikal birbirine çarpma olasılığı doğar.

$X\cdot + X\cdot \rightarrow X_2$

İki halojen radikali birleşerek halojen molekülünü yeniden oluşturur

$R\cdot + R\cdot \rightarrow R\text{-}R$

İki alkil radikali birleşerek yeni bir karbon-karbon bağı oluşturur

$R\cdot + X\cdot \rightarrow R\text{-}X$

Alkil ve halojen radikali birleşerek ürün oluşturur

Her üç durumda da eşleşmemiş elektronlar bağ yapar, zincir reaksiyonu durur. Bu işlem enerji açığa çıkaran (ekzotermik) bir olaydır ve sistemin enerjisini düşürerek kararlılığı sağlar.

Klor mu, Brom mu? Enerji Muhasebesinin Seçiciliğe Dönüşmesi

H-Cl bağı (~103 kcal/mol) H-Br bağından (~87.5 kcal/mol) çok daha kuvvetlidir. Bu fark, iki halojenin davranışını kökten ayırır.

🟢 Klorlamada

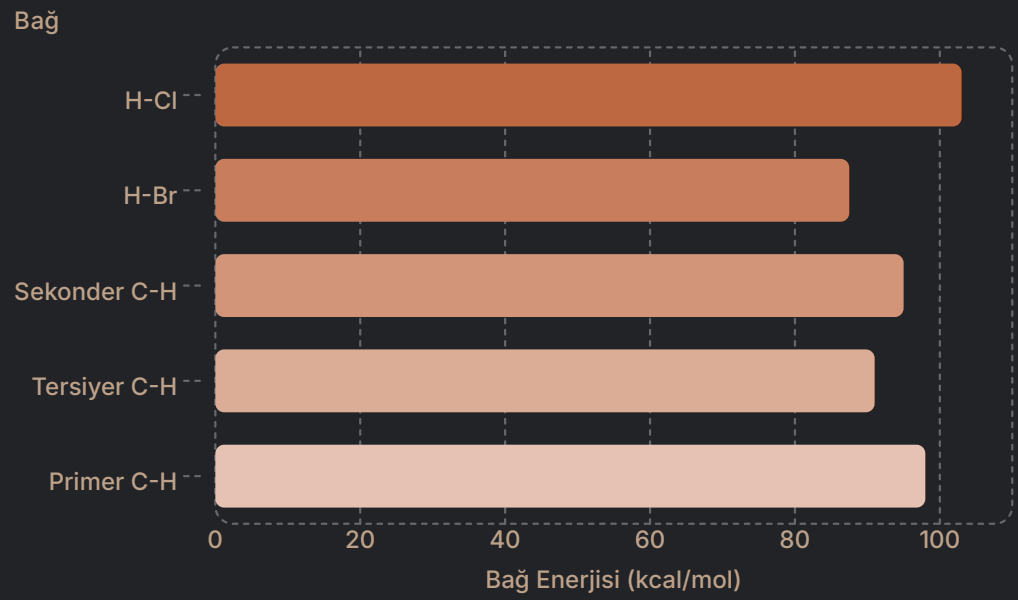
95 - 103 = **-8 kcal/mol**

Ekzotermik — aktivasyon enerjisi çok düşük (~1 kcal/mol)

🔴 Bromlamada

95 - 87.5 = **+7.5 kcal/mol**

Endotermik — yüksek aktivasyon bariyeri aşılmalı

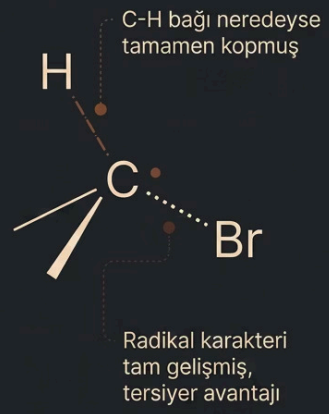


Hammond Postulatı: Geçiş Halinin Konumu Seçiciliği Belirler

Klorlamada erken geçiş hali

Düşük seçicilik, ekzotermik tepkime.

Bromlamada geç geçiş hali



Yüksek seçicilik, endotermik tepkime.

Klorlamada (Erken Geçiş Hali)

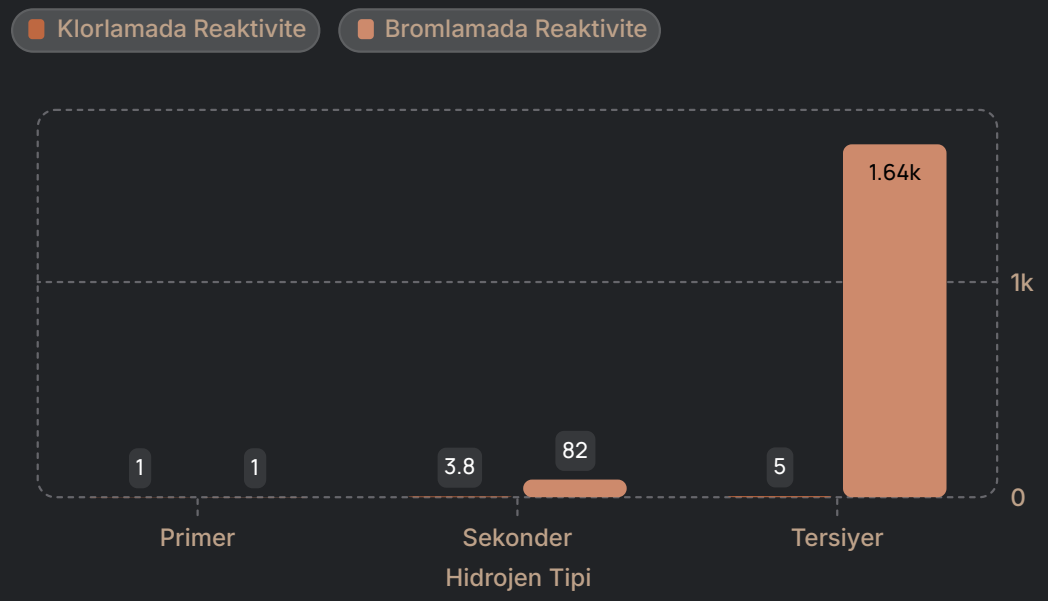
Tepkime ekzotermik olduğu için geçiş hali girenlere yakındır. C-H bağı henüz çok az uzamıştır; radikal karakteri tam gelişmemiştir. Tersiyer ile primer arasındaki kararlılık farkı geçiş haline yansımaz. Klor, her türlü bağı kolayca koparır — **seçicilik düşüktür.**

Bromlamada (Geç Geçiş Hali)

Tepkime endotermik olduğu için geçiş hali ürünlere yakındır. C-H bağı neredeyse tamamen kopmuştur; radikal karakteri tam gelişmiştir. Tersiyer radikalin kararlılık avantajı geçiş enerjisine doğrudan yansır. Brom yalnızca en düşük enerjili yolu kullanmaya mecbur kalır — **seçicilik yüksektir.**

Seçiciliğin Sayısal Kanıtı: İzobütan Örneği

İzobütan molekülünde **9 primer, 1 tersiyer** hidrojen bulunur. Primer reaktivite 1 kabul edildiğinde:



Klorlama Sonucu

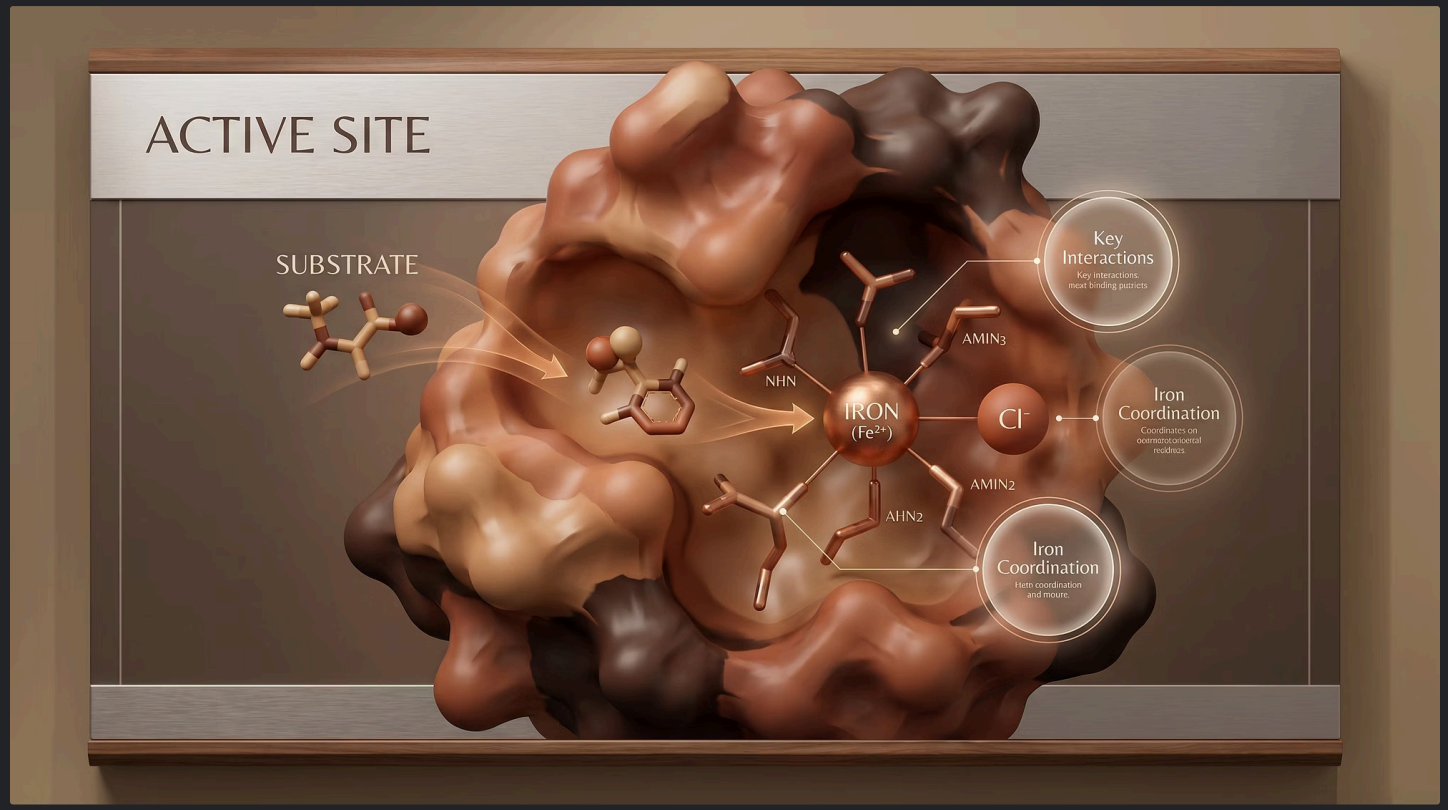
Ürünlerin **~%65'i** primer klorür, **~%35'i** tersiyer klorür — karışık ürün elde edilir

Bromlama Sonucu

Ürünlerin **%99'undan fazlası** tersiyer bromür — 9 rakibine rağmen o tek hidrojen seçilir

Bromlama, organik sentezde yüksek seçicilik gerektiren durumlarda tercih edilir.

SyrB2 Enzimi: Biyolojik Halojenlenmenin Hassas Makinesi



Pseudomonas syringae bakterisindeki **SyrB2** enzimi, oda sıcaklığında ve suyun içinde C-H bağlarını hatasız halojenler.

01

Aktif Merkez

Aktif merkezinde bir **demir (Fe)** atomu bulunur; bir pozisyon klor iyonuna (Cl^-) ayrılmıştır

02

Ferryl Ara Ürünü

Moleküler oksijen (O_2) kullanılarak çok yüksek enerjili bir **Demir(IV)-okso (ferryl)** ara ürünü oluşturulur; bu tür substrattan bir hidrojen atomunu koparır

03

Radical Rebound

Oluşan substrat radikali başıboş kalmaz; demire bağlı klor atomu hassas bir açıyla konumlandırılmıştır ve radikal mecburen bu klor ile birleşir — buna **"radical rebound"** mekanizması denir

Bakır ile Halojenlenme: 2025 Keşfi — ApnU

Uzun süre C-H bağlarını halojenleyen enzimlerin yalnızca demir kullandığı sanılıyordu.

Yeni Enzim Sınıfı

2024-2025'te UCLA ve Carnegie Mellon araştırmacılarının ortak çalışması, mantarlarda yeni bir enzim sınıfını keşfetti: **ApnU**

Bakır Kullanımı

Bu enzim demir yerine **bakır (Cu)** atomlarını kullanarak C-H bağlarını halojenleyebilmektedir

Büyük Halojenler

Bakırın redoks potansiyeli, **iyot** gibi büyük halojenlerin bağlanmasına da imkân tanır

İlaç Sentezinde Devrim

Sterik olarak kalabalık (ulaşılması zor) bölgeleri halojenleyebilmesi ilaç sentezi açısından **devrim niteliğindedir**

Modern Kataliz: Yeşil Kimya Yöntemleri

Geleneksel halojenlenme (yüksek ısı, toksik gazlar) yerini daha temiz yöntemlere bırakmaktadır.

Fotokataliz

2024'te basit demir(III) tuzlarının ($FeCl_3$), ışığın dalga boyu ayarlanarak klor radikallerini kontrollü üretebildiği ve C-H bağlarını seçici olarak klorlayabildiği gösterilmiştir

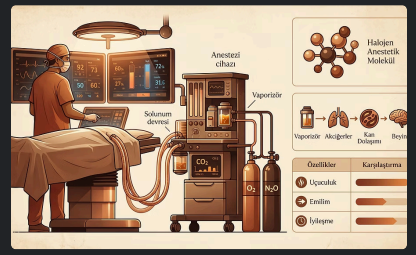
Elektrokimya

Kimyasal yakıt yerine doğrudan elektrik akımı reaktif olarak kullanılır; oda sıcaklığında, toksik metal gerekmeden alkanların işlevselleştirilmesi mümkün hale gelmiştir

Haloalkanların Günlük Hayattaki Yansımaları

Soğutucular (CFC'ler)

Stratosfere ulaştığında UV ışınlarıyla parçalanır, klor radikalleri ozon tabakasını (O_3) zincirleme reaksiyonla yok eder — tek bir klor atomu **100.000 ozon molekülünü** parçalayabilir; Montreal Protokolü ile kullanımları kısıtlanmıştır



Tıp

Halotan gibi halojenli bileşikler **anestezik** olarak kullanılır; perfloro bileşikler oksijen taşıyıcı olarak araştırılmaktadır

Endüstri

Teflon (PTFE), karbon-flor bağının olağanüstü sağlamlığı sayesinde **yapışmaz kaplamalardan uzay giysilerine** kadar kullanılır

Sentez: Nakşedilen Kanunlar ve Fail Meselesi

Bu dersde gördük ki alkanların C-H bağına nakşedilen yüksek enerji bariyeri, bromun endotermik yolunun zorunlu kıldığı seçicilik ve SyrB2'nin üç boyutlu protein kalıbı — hiçbiri tesadüfle açıklanamaz.

- Klor ya da brom "karar vermez"; üzerine etkiyen **enerji yasalarına ve orbital etkileşimlerine** göre hareket eder
- **10-15 kcal/mol'lük** ince bir bağ enerjisi farkı, kaotik karışım ile yüzde doksandokuzluk seçicilik arasındaki sınırı çizer
- Atomlar, bu hassas ölçülere itaat eden birer görevlidir — gözlemlediğimiz düzen, maddenin kendi iradesi değil, **ona nakşedilen kanunların yansımasıdır**

> Peki bu hassas ölçüler, bu birbiriyle uyumlu enerji değerleri ve bu kusursuz enzim mimarisi kendi kendine mi oluştu?